グラフトパルプの紙質に及ぼす影響について

第7報 グラフト加工紙の強度に寄与する要因

慶應大学工学部 応用化学科 李 祥 奉・藤井光雄

Influence of Grafted Pulp on the Properties of Paper

Part VII Factors Contributing to the Strength of Paper made from Grafted Pulp

Sang Bong Lee and Mitsuo Fujii

(Faculty of Engineering, Keio University, Koganei-shi, Tokyo, Japan)

- 1) Acrylamide (AA) grafted fiber gives a globular swelling by treating with 10% caustic soda and diluted cuprammonium solution, but methyl methacrylate (MMA) grafted fiber diminishes the degree of swelling with increasing degree of grafting. On the other hand, the former dissolves instantly in conc. cuprammonium solution, while the latter becomes insoluble with the increase of degree of grafting.

The shapes of swollen fibers are related to the estimated results of the hydrophilic or hydrophobic nature of grafted pulp based on the nature of grafted polymer toward water and the water retention value of grafted pulp in the previous paper.

- 2) Papermaking properties depend on the water retention value of grafted pulps, i.e., the paper made from hydrophilic AA grafted pulp gives higher sheet density, but in the case of hydrophobic MMA grafted pulp gives a porous sheet. Factor governing the strength of these sheets is the fiber-fiber bonds (sheet density is used as a measurement of bonded area instead of scattering coefficient) rather than individual fiber strength (zero span test is unsuitable).
- 3) Paper strength is affected by the beaten state of grafted pulp, and the ease or difficulty of beating is related to the degree of the affinity of the grafted polymer toward the beating media and the degree of grafting of grafted pulp.
- 4) Physical properties of the papers made from acrylic ester grafted pulps beaten in water or acetone are affected by the physical properties of grafted polymer.
- 5) Tensile strength of the paper made from methacrylic ester grafted pulp is affected by the environmental temperature.
- 6) According to the results of tensile test of these papers immersed in water, ethanol, acetone, and benzene, fiber-fiber bonds can be classified into the following three types, fellow celluloses, cellulose-grafted polymer, and fellow grafted polymers.

1. 緒 言

さきに、グラフトパルプによる抄紙特性はそのパルプが親水性のものか否かで左右され¹⁾、このパルプの親、疎水性は、枝成分の親、疎水性が目安であり、これはまたパルプの保水度とも相関性のあることを認めた²⁾。ここでは、グラフトパルプの親、疎水性をセルロース繊維の膨潤性、溶解性の面から観察して前記評価法の適否性を調べ、このパルプの膨潤性と繊維の結合、すなわちシートの強度との関係についても検討し、

さらに既報^{1,3-6)}での紙強度に寄与する要因についても触れる積りである。また紙の強度を支配する諸因子のうち繊維間結合様式については、溶剤浸漬時の紙の強度変化の面から吟味した。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

Ce 塩は市販品をそのまま使用し、モノマーは AA を市販品使用するほかはすべて蒸溜して用いた。なおパルプは国産の N・B・KP を未叩解のままもしくは

Tappi 標準のナイアガラ型ピーターで 30 分間叩解したもの（カナダ標準フリーネス 440）を用いた。

2.2 グラフト加工紙の作製法

気密かきまぜ機付きの 2 l の広口瓶を用い、モノマーの種類、重合における仕込量および条件はそれぞれの目的に応じて前報¹⁻⁶⁾と同様にし、重合後ホモポリマーは水洗またはアセトン抽出によって除去して各種グラフト率（モノマー量で加減す）の種々のグラフトパルプを得た。これを抄紙するにあたっては、ナイアガラピーターで叩解したパルプ（2.1 参照）にグラフトを行なった場合（3.2, 3.3, 3.6）は、紙葉 1 枚分につきセルロース分が 1.2 g でグラフトした分だけ重量増加になるように調整して抄紙し、未叩解パルプにグラフトし、これを媒体叩解して抄紙する場合（3.4, 3.5）は Tappi 法に準じた。

2.3 グラフト繊維の膨潤試験

検鏡試料は観察を容易にするため染色して用いた。すなわち離解した繊維をスライドガラス上にのせ、水分を乾燥除去して 0.1 % コンゴレッド液中に投入し、20 分間放置して取出し、2～3 回水洗して室内風乾した。膨潤剤としては水、10 % カセイソーダ溶液ならびに酸化銅アンモニア溶液⁷⁾を原液のまま、これを 3 倍に希釈したものなど 4 種を用いた。膨潤剤を滴下して 2～3 分後、カバーガラスで覆い、過剰の存在する膨潤剤を口紙にて吸取り、ついで顕微鏡にて観察した。

2.4 比散乱係数 (S)

光電式分光光度計で波長を 457 mμ に於いて純粋な酸化マグネシウム表面を 100 % として、 R_0 （黒色板上での 1 枚の反射率）と R_∞ （無限大厚の反射率）を測定し、次の Kubelka-Munk の式

$$S = \frac{R_\infty}{W(1-R_\infty^2)} \ln \frac{R_\infty(1-R_0R_\infty)}{R_\infty-R_0}$$

で算出した。ここで W は試料の坪量 (g/m²) を示す。

3. 実験結果および考察

3.1 グラフト繊維の膨潤性観察

筆者らは従来、グラフト繊維が親水性のものか否かは、枝成分のポリマーが水に可溶か否かを目安とし、これはまたグラフトパルプの保水度（遠心法）および吸湿率の値とも相関性のあることを示した²⁾が、このほかにも形態学的な表現法としてセルロース繊維の強膨潤剤、溶剤を用いて各種グラフト繊維の膨潤性を比較検討した。

Photo 1 Non-swollen states (dried); 140×

- (A) ungrafted
- (B) AA 12 % grafted
- (C) AA 30 % grafted
- (D) MMA 13 % grafted
- (E) MMA 34 % grafted
- (F) VAc 19 % grafted
- (G) VAc 32 % grafted

Photo 2 Swelling of ungrafted fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10 % caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution

写真1は未グラフトおよびグラフト繊維の未膨潤（乾時）状態を示したもので、グラフトしてもこの倍率（140倍）における繊維の外観はそれほど大きな変化はない。写真2は未グラフト繊維の水、10%カセイソーダ溶液および希銅安液に対する膨潤状態を示したもので、希銅安液によっては典型的な球状膨潤を呈している。

Photo 3 Swelling of AA 12 % grafted fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10 % caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution

写真 3, 4 は AA 12 % および 30 % グラフトした繊維の水, アルカリ, 希銅安液に対する膨潤状態であり, 写真 5, 6, 7 は, MMA 13 %, 23 %, 34 % グラフト繊維の膨潤状態を示す。これらの写真によれば, 水に対する膨潤状態はいずれの繊維も明瞭でなく, カセイソーダ, 希銅安液に対しては AA グラフト繊

Photo 4 Swelling of AA 30 % grafted fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10 % caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution

維は未グラフト繊維に比べ高い膨潤性を示し, 一方 MMA グラフト繊維ではグラフト率の増大とともに, これとは逆に膨潤性が低下する。次に銅安原液に対しては AA グラフト繊維は溶解するが, MMA グラフト繊維は写真 8 に示すごとく, グラフト率が 9 ~ 94 % と増加するにつれ, 繊維形態が保たれ膨潤に対して抵

Photo 5 Swelling of MMA 13 % grafted fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10 % caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution

抗性を示すことが観察される。低グラフト率ではグラフトに関与しないセルロースがとけるため形態がくずれてくるが、高グラフト率になると、枝成分である PMMA の疎水性の性質が反映され、膨潤を抑えるので、繊維形態の変化は少ないのであろう。写真 9, 10 は VAc 19 % および 32 % グラフト繊維の膨潤状態を

Photo 6 Swelling of MMA 23 % grafted fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10 % caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution

示し、MMA グラフト繊維の場合と同様、希銅安液に対してはグラフト率の比較的低い 19 % のところでは部分的な球状膨潤を示す (写真 9 c) が、グラフト率が増大すると疎水性ポリマーの存在が膨潤を抑えるため、球状膨潤は消失する (写真 10 c)。また銅安原液に対しても MMA グラフトの場合と全く同様な挙動

Photo 7 Swelling of MMA 34 % grafted fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10 % caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution

を示し、高グラフト率になるほど抵抗が増す（写真8と写真9、10のD参照）。

Photo 8 Swelling of MMA grafted fibers
in conc. cuprammonium solu-
tion; 140×

- (A) MMA 9 % grafted
- (B) MMA 13 % grafted
- (C) MMA 23 % grafted
- (D) MMA 34 % grafted
- (E) MMA 44 % grafted
- (F) MMA 94 % grafted

Photo 9 Swelling of VAc 19 % grafted
fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10 % caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution
- (D) in conc. cuprammonium solution

以上のごとくセルロース繊維の強膨潤剤、溶剤処理によって、親、疎水性パルプの特徴が形態変化に表現されたが、これはまた遠心保水度などによるパルプの親、疎水性評価法²⁾と相関性があることがわかった。

Photo 10 Swelling of VAc 32% grafted fiber; 140×

- (A) in water
- (B) in 10% caustic soda solution
- (C) in diluted cuprammonium solution
- (D) in conc. cuprammonium solution

3.2 パルプの親、疎水性の影響

図1のaの吸湿率をみると AA グラフトの場合は増大し、一方 MMA グラフトの場合は減少して親、疎水性パルプの特色を明白に示している。さきの繊維形態変化からわかるようにグラフトパルプはその枝成

分が親水性のものか否かによって水に対する膨潤度が増減するため、これが抄紙性に影響して紙の厚さは同図のbのごとく差を生じることになる。しかしこの場合、いずれも坪量をグラフトした分だけ重量増加になるよう調整して抄紙したため繊維の本数は変わらず、単繊維の太さはグラフト率とともに増す²⁾ので紙の厚さは当然両方とも図のごとく増加を示すのであるが、グラフト率のいかにかかわらず同一坪量の紙になるように抄紙するとすれば、繊維の本数はグラフト率とともに減ることになり、紙の厚さも AA グラフトによる場合はわずかに減少の傾向を示すのに、MMA グラフ

Fig. 1 Some physical properties of the papers made from AA and MMA grafted pulps

トの場合は依然として増大を示すのである。AA グラフトの場合は親水性の枝成分が繊維接着を助けるが、MMA グラフトの場合は枝成分がほとんど吸水に関与しないため紙料の保水度が低く、このように紙料の吸水の多寡が同図のcの緊度

ずれもグラフト率とともにわずかに増大し²⁾ (但し単位断面積当りに換算するとかえって減少するが、ここではグラフトした分だけ重量増加になるように抄紙したので引張り荷重が問題となる)、紙1枚当りの繊維の本数をいずれも同一にしたのに紙の裂断長が同図のdのごとく全く逆の傾向を示すのは、紙力の構成因子としての単繊維強度が紙力に直接寄与したとは考えられずむしろパルプの親、疎水性のいかんが抄紙特性ならびに緊度に影響し、繊維間結合の相違が紙力を左右するものと思われる (3.3参照)。次に引裂き強さの主な因子は、繊維長、繊維強度、繊維間の結合度であるが、この場合繊維長は原料パルプの同一なものにグラフトしたため、また繊維強度はAA, MMAグラフトのいずれの場合もグラフト率とともに増大し²⁾、繊維の本数が同じ紙であるから、残りの繊維間結合度が主に影響していると考えられる。つまり同図のeによると、パルプの親、疎水性に関係して繊維間の結合度があまり高いと応力の集中化が起こりやすく、逆にあまり低くとも引裂き抵抗が少ないので強度は低下することになる。以上述べた諸性質の相違は根本的には紙構成上の相違によるものであって、この紙構成に影響する因子は、そのパルプが親水性のものか否かに基づく抄紙特性に左右されることがわかった。したがってパルプの親水性、疎水性と密接な関係があるパルプの保水度と紙の強度ともある関係があることが考えられるので、保水度と紙の裂断長の関係を図2に示した。図中、括

Fig. 2 Relation between breaking length and water retention value

*The numbers in () indicate degree of grafting

弧内の数字はグラフト率を示すからAAグラフトの場合はグラフト率の増大とともに保水度と裂断長とともに増大し、MMAグラフトの場合はこれとは逆に両者は減少して、紙の強度が紙料の膨潤性すなわち保水度の多寡によって常に決定され得ることを示唆している。

3.3 単繊維強度、繊維間結合の影響

すでにグラフト単繊維の引張り荷重はグラフト率の増加とともにわずかに増大し、これを単位断面積当りの強度に換算すると減少することを認めた²⁾が、ここ

Fig. 3 Zero span tensile strength of the papers made from AA and MMA grafted pulps

Fig. 4 Effect of basis weight on zero span tensile strength

では1枚当りの坪量がグラフトした分だけ重量増加になっていて、繊維の本数すら同じから、単位断面積当りの強度に換算しない、個々の引張り荷重が紙力に寄与することになる。このように単繊維強度を直接測定した結果とゼロスパン引張り強さとの間に相関性があるかをみるためゼロスパン測定を試み、その結果を図3に示した。これによると、AAグラフトの場合はグラフト率の増加とともに強度は増大するの、MMAグラフトの場合は低下を示し、緊度(図1のc)と類似の傾向である。ゼロスパン引張り強さは坪量の影響を受けることが知られているので、未処理およびMMA 29%グラフトの2種のパルプについて各種坪量の紙を作り強度を測定した結果、図4のごとく坪量の増加にともなって両者とも増大を示す。図3に示した値はいずれも同一坪量の紙でない、これを同一坪量の場合に補正して考えるため未処理紙と同じ坪量(58g/m²)を図4からみつけるとMMA 29%グラフトパルプの場合5.5kgとなっているので、この値を図3で同一グラフト率にあてはめるとさらに低い値を示し、したがってゼロスパン測定は、パルプの種類の相違によって紙の構成状態が異なる本研究の場合は、坪量、繊維間結合状態などが複雑に影響して単繊維強度(直接法による)と相関性がなく、限られた条件の場合においてのみ論ずべきものと思われた。要するに両加工紙の裂断長が全く相反する傾向を示す(図1のd)のは、前述した通り単繊維強度(直接法)がグラフト率とともにわずかに増大することより類推し、単繊維強

Fig. 5 Scattering coefficient of the papers made from AA and MMA grafted pulps

Fig. 6 Effect of basis weight on scattering coefficient

度が直接紙力に影響しているとは考えらず、むしろ繊維間の結合状態の相違に起因すると思われる。繊維間の結合面積を表わす一つの尺度として比散乱係数(以下 S と略す)を図5に示した。これによると、MMAグラフトの場合は高高度で緊度の小さい紙であるから S は増大するものと予想されたのに実際は低下し、同じ疎水性のMAグラフトパルプの場合も類似性が認められた。 S はまた坪量によっても影響されることが考えられるので、さきのゼロスパン測定に用いた坪量の異なる試料でこれらを測定し、図6のごとき結果を得た。図5におけるMMA 29%グラフトの場合の S の値280cm²/gを、図6を用い同一坪量として補正しても310cm²/gとなり、未処理紙の値(330cm²/g)には至らず、これをさらに含水率で補正するとすれば(紙片の含水率の低下とともに S は増大することが報告されているので、MMAグラフトパルプはグラフト率の増大につれ疎水化して含水率は減り²⁾、グラフト率の高い紙の S はこの値自体未処理紙と同一含水率の S に比べ大きく示されたことになる)この曲線は再び低下することになる。Martonらの報文⁸⁾によると、化学パルプ(KP, SP)は叩解が進むにつれ S は低下するの、GP, CGPでは緊度、裂断長の増加とともに S は増大する(逆にいえば緊度の低下とともに S も減少し、図5におけるMMAグラフトの場合に似る)ことを示し、緊度と S の関係がGP, CGPの場合、化学パルプの場合と逆であり、一方戸田ら⁹⁾もリントールパルプを叩解した場合、強度、 S 、白色度ともに増大し、繊維

Fig. 7 Wax surface strength of the papers made from AA and MMA grafted pulps

間結合面積と紙の S は予想とは全く逆の傾向を示すので、疎水性のリグニンを含むパルプならびに親水性の非常に少ないパルプにおいては繊維間結合面積を表わす尺度として S を用いることは適当でないとした。

このような場合、繊維間結合面積を表わす尺度として何を採用すればよいかであるが、緊度と繊維間結合面積とはほぼ直線の関係にあることが報告され¹⁰⁾、筆者らもさきに緊度が抗張力ならびに透気度とグラフトパルプの種類、叩解媒体に関係なく一定の相関性のあることを認めた⁴⁾⁵⁾ので、結合面積の代りに緊度を裂断長に対して画くと図8の左軸のごとくである。また同図の右軸には表面強度(図7参照)を緊度に対して表

Fig. 8 Effect of solid fraction on breaking length and wax surface strength
※ The numbers in () indicate degree of grafting

わしたもので、親水性のAAグラフトの場合はグラフト率の増大とともに(括弧内の数字はグラフト率を示す)緊度と裂断長ならびに表面強度は直線的に増加するの、疎水性のMMAグラフトの場合はこれとは逆に減少し、強度差の原因が主として緊度すなわち結合面積の大小にあることを示している。

3.4 叩解による影響²⁾⁴⁾

未処理およびAAグラフトパルプの膨潤性は媒体の凝集エネルギー密度(CED)と直線の関係にあるので、叩解の進行速度も膨潤度の大きい順に速いが、疎水性枝成分のグラフトパルプの膨潤性はCEDとは関

表1 叩 解 に よ る 紙 質 の 変 化

変数	グラフトパルプの種類	叩解媒体	緊度	抗張力、 破裂強度	耐折強さ	透気度、 平滑度、 サイズ	透明度	白 色 度
グラフト率	MMA	水	--	----	----	----	-	++
		エタノール	--	--	--	--	±	±
		アセトン	++	++	±	++	±	-
	MA	水	--	----	----	----	-	±
		エタノール	+	-	-	+	±	-
		アセトン	+++	+++	++	+++	++	--
	VAc	水	--	----	----	----	-	±
		エタノール	+++	++	±	++	++	-
		アセトン	+++	+++	++	+++	++	-

+++ 著しく増大 ++ 増大 + やや増大 ± 変らぬ
- やや減少 -- 減少 ---- 著しく減少

表 2 紙力におよぼすグラフトパルプのエステル基の影響

変数	エス テ ル 基 の 種 類	叩 媒 解 体	緊 度	抗 張 力	伸 び	破 裂 強 さ	耐 折 強 さ
グ ラ フ ト 率	MA	水 アセトン	-- +++	--- +++	-- ++	--- ++	--- ++
	EA	水 アセトン	-- +++	--- ++	-- +++	--- +++	--- +++
	BA	水 アセトン	-- ++	--- +	--- ++	--- ++	--- +

+++ 著しく増大 ++ 増大 + やや増大
 -- やや減少 --- 減少 +++ 著しく減少

係がなく、枝成分と親和性の大きい媒体ほどパルプの膨潤度は大きく叩解もされやすい。また同種のグラフトパルプでもグラフト率が増すと、単位容積当りの樹脂含量の増大によって媒体中での膨潤度も異なり、叩解性に影響することが考えられるので、種々の疎水性の枝成分からなるグラフトパルプを作り、グラフト率を変数にとった場合（叩解時間はいずれも6時間）の媒体叩解による紙質の変化を表1に示した。これによると、緊度および諸強度は水叩解の場合はいずれも低下し、一方増大を示すのは VAc グラフトパルプのエタノール叩解の場合およびアセトン叩解したすべての場合である。これはもちろん枝成分と媒体の親和性の相違による叩解の難易によるものであって、アセトン叩解の場合はフィブリル化が著しく起こるとともに短繊維部分（篩別結果）も極めて多く生じるので緊度の大きい紙が得られ、このことが透気度、平滑度はもとよりサイズ度（大工試式）にも影響をおよぼすことになる。したがってグラフトパルプを枝成分と親和性の大きい媒体を選んで叩解すれば、通常の未処理パルプの水中における叩解と同様な挙動をしてフィブリル化しその度合はグラフト率の増大とともに増加し透明で強いシートが得られる。なお未叩解紙料の保水度が紙の強度に相関性があることを3.2で示したが、媒体叩解紙料における両者の関係は、グラフト率の増加とともに水、エタノール叩解ではほぼ直線的に減少するのに反し、アセトン叩解ではそれとは逆方向に増大し、媒体の種類による叩解状態によって著しく影響されることを示唆する。

3.5 枝成分の物性の影響⁵⁾

一連のポリアクリル酸エステルは、側鎖の炭素数が大きくなるにつれ切断強度は低下する反面、伸びは増大するので、枝成分としてこれらのポリマーに着目し、各種グラフト率のアクリル酸エステルグラフトパルプを作り種々な親和性をもつ媒体中で叩解（6時間）し

て抄紙し、側鎖の炭素数の相違が紙の諸強度におよぼす影響を調べ、その結果を表2に示した。表より緊度および諸強度をみると、水叩解ではいずれもグラフト率の増加とともに低下し、一方アセトン叩解では増大する。しかし BA グラフトパルプをアセトン叩解した紙料は他の MA, EA グラフトパルプのそれらよりも叩解が進まず紙力も弱いので比較の対象から除き、ここでは MA, EA グラフトパルプのアセトン叩解した紙料を顕微鏡観察と篩別法による繊維長分析から評価した結果、叩解状態がほぼ同じであるのでこの紙料による紙の諸強度を比較することにする。まず抗張力をみると MA>EA グラフトの順であるが、伸びではこれが逆転して EA>MA グラフトの順となっている。これは枝成分の強伸度特性が大きく影響したことを物語るものである。一方破裂強さ、耐折強さにおける両者を比較すると EA>MA グラフトの順となり、これは MA, EA グラフトの差が抗張力の場合より伸びの場合の方が大きいので、この EA グラフトの方の伸びが極めて大きいことに起因する。

したがって枝成分の物性は、未叩解グラフトパルプから作った紙よりも枝成分と親和性の大きい媒体にてパルプを叩解して抄いた比較的緊度の高い紙の諸強度により大きく反映され、しかもこれらの紙の抗張力と伸びは破裂強さと耐折強さの関数となっていることがわかった。

3.6 測定環境の影響⁶⁾

高分子材料の力学的性質は環境温度の影響を受けやすいので、各種温度特性をもつ種々のポリマーを枝成分としたパルプで抄紙した場合、それらの紙の物性は測定温度によって影響されることが考えられるが、温度が変わると必然的に紙片の含水率も変化するので、枝成分の熱的性質とあわせ、紙自体の含水率も考慮すべきである。そこで枝成分として種々なガラス温度、軟化温度をもつ一連のポリメタクリル酸エステルに着

表3 媒体に浸漬した紙の引張り強さ

原料 パルプ	パルプ の種類	グラフト 率 (%)	叩解媒体 および時間	叩解状態	緊度	引張り強さ (kg) (RH 65%, 20°C)	湿潤引張り強さ (kg)			
							水	エタノール	アセトン	ベンゼン
中 程 度 叩 解	未処理	0	叩解せず	叩解せず	中	3.5 (100)	0.1 (3)	1.3 (37)	1.5 (43)	2.7 (77)
	AA	18	"	"	大	6.5 (100)	0.9 (14)	6.1 (93)	6.2 (95)	6.4 (98)
	MMA	44	"	"	小	1.2 (100)	0.2 (17)	0.6 (50)	0.5 (42)	0.8 (67)
	MA	48	"	"	小	1.3 (100)	0.7 (50)	0.7 (54)	0.2 (16)	0.7 (54)
	VAc	42	"	"	小	1.0 (100)	0.5 (50)	0.4 (40)	0.3 (30)	0.6 (60)
未 叩 解	未処理	0	水, 6 hr	フィブリル化大	大	5.9 (100)	0.2 (3)	2.5 (43)	2.8 (48)	4.7 (80)
	AA	13	" "	"	大	7.0 (100)	0.9 (13)	5.5 (79)	5.8 (83)	6.5 (93)
	MMA	53	アセトン, "	フィブリル化小 と繊維損傷	中	1.3 (100)	0.1 (8)	0.7 (54)	0.7 (54)	1.1 (85)
	MA	53	" "	フィブリル化大	大	4.2 (100)	0.9 (21)	1.6 (38)	0.8 (19)	1.7 (41)
	VAc	50	" "	"	大	1.5 (100)	1.5 (34)	2.4 (55)	1.2 (27)	3.2 (73)

目し、各種グラフト率のメタクリル酸メチル、エチル、ブチルグラフトパルプで抄紙し、単独重合体による含浸加工紙をも作製して、各種温度で物性を測定し、両加工紙を比較検討した。その結果、含浸加工紙の測定温度と抗張力との関係は樹脂のガラス温度付近で明瞭な極大点を示す曲線となり、これは紙片の含水率とポリマーの熱的性質の両方に依存している。すなわち温度が上昇すると紙片の含水率は減るので強度は大きくなるが、ガラス温度に至ってはポリマー分子の運動が盛んになり、さらに軟化点を越えると変形に対する抵抗が著しく減るので低下する。一方グラフト加工紙の温度と抗張力との関係は、40°C 付近まで著しく増大し、それ以上ではわずかに下降する。最初、強度が増大するのは温度の上昇にともなう含水率の減少が影響し、次に極大点を経て含浸加工紙にみられるような急激な低下を示さないのは、両加工紙の紙構成上の相違によるものであって、含浸加工紙ではフィルムとしての性質が反映されるのに反し、グラフト加工紙では疎水性ポリマーを枝成分とする嵩高な弱い紙であるため枝成分の紙力への寄与が少ないことに起因する。なお耐折強さはポリマーのガラス温度、脆化点に関係なく、紙片の含水率に大きく左右されている。

3.7 繊維間の3結合様式の推定

枝成分の物性が紙の強度に影響をおよぼす (3.5 参照) ことは、通常の紙力構成因子としての繊維間結合がセルロース同士の接触によって発現されるのに加えて、枝成分によるセルロース—枝、枝—枝の3結合の存在によるものと類推されるが、ここではこの枝成分ならびにセルロース分に対して種々の親和性を有する媒体中に各種グラフト加工紙を浸漬して、両成分またはそのいずれかを、より膨潤させることによって、繊維間の結合様式を吟味せんと試み、その結果を表3に

示した。これによると、乾時の引張り強さがそれぞれ異なった値を示すのは、未叩解のまま抄紙した場合はパルプの親、疎水性が抄紙特性に影響した (3.2 参照) ためであり、一方媒体叩解した場合は枝成分の個性の相違によって叩解状態に差を生じたためである⁴⁾。これらの引張り強さ (乾時) を便宜上それぞれ 100 として括弧内に示し、それらの湿潤時の測定値も乾時強度 (100) に対する相対値としてその右側に付記した。まず未処理パルプより抄いた紙の湿潤引張り強さをみると、媒体の CED の大きい順にその値が小さくなっているが、これは媒体の CED の数値の大小が繊維間結合を破壊する性質の強弱と関係があるからである。また AA グラフトパルプより抄いた紙の湿潤強さのうち、水中のものが著しく小さい値を示すのは枝成分が親水性のものであるため、一方有機媒体中では未処理紙の場合とは異なりその値が大きいのは表4に示すごとくこれらの有機媒体が枝成分に対して非溶剤に相当するので紙の膨潤を抑える³⁾ ためと考えられる。

表4 ポリマーの溶剤、非溶剤

ポリマー	溶 剤	非 溶 剤
PAA	水	エタノール、アセトン、ベンゼン
PMMA	アセトン、ベンゼン	水、エタノール
PMA	ベンゼン>アセトン	水、エタノール
PVAc	アセトン、ベンゼン>エタノール	水

次に MMA, MA, VAc グラフトパルプの枝成分に対してはアセトン、ベンゼンいずれも親和性が大きい (表4) のに湿潤強さをみるとアセトン中の値の方がベンゼン中のそれより全般的に低い値を示す。これは枝成分が両者のどの媒体によっても膨潤し、枝—枝結合ならびに枝—セルロース結合は容易に破壊され得る

ので、残りのセルロース—セルロース結合に関与するセルロース分への媒体の親和性の程度の相違によるものと解される。つまりセルロース成分よりなる未処理紙のベンゼン中の強さがアセトン中のそれより相当大きいのは、ベンゼンが無極性で繊維の水酸基に対して親和性がなく、膨潤能力もないために繊維間に入り得ずこの結合を破ることができないためであるから、この原料パルプをグラフトし、グラフト率 50 % のもので抄紙しても、セルロースとポリマーの両成分の重量比は 2 : 1 でセルロース成分の方が多いため、枝成分自身よりもセルロース成分の方が繊維間結合により多く寄与するものと考えられ、このことが前記グラフト加工紙のベンゼン中で強度低下の少ない原因となっているものと思われる。

4. 総 括

1) グラフトパルプをセルロース繊維の強膨潤剤、溶剤で処理して形態変化を観察すると、既報²⁾でのパルプの親、疎水性評価法(枝成分の親、疎水性と保水値などによる)と相関性がある。

2) パルプの親、疎水性によって紙の構成状態を根本的に異にする。すなわち親水性の AA グラフトパルプの場合はグラフト率の増大とともに緻密な紙を与えるのに反し、疎水性の MMA グラフトパルプの場合は嵩高な紙となる。

3) 単繊維強度は、パルプの種類、紙の構成状態が異なる本研究の場合はゼロスパン測定では代用できず直接法によるべきであるが、この単繊維強度は紙力にあまり影響せず、むしろ繊維間結合面積(この尺度として比較乱係数は疎水性パルプの場合は実際と矛盾するので緊度を採用した)の相違が強度差の主な原因であり、したがって『紙料の膨潤性—繊維間結合面積—紙強度』という関係はグラフト加工紙の場合も存在すると思われた。

4) 紙力判定にグラフトパルプの枝成分と媒体との親和性の相違による叩解の難易、グラフト率が有効な尺度である。すなわち未処理および AA グラフトパルプの膨潤性は媒体の凝集エネルギー密度(CED)と直線の関係にあるので叩解の進行速度も膨潤度の大きい順に速いが、疎水性枝成分のグラフトパルプの膨潤

性は CED とは関係がなく枝成分と親和性の大きい媒体ほどパルプの膨潤度は大きく叩解も容易で、フィブリル化し、その度合はグラフト率の増大とともに増加して透明で強いシートが得られる。

5) 紙質におよぼす枝成分の物性の影響をみるため、枝成分のポリマーとして種々の性質が異なる一連のポリアクリル酸エステルに着目して、各種グラフト率のアクリル酸エステルグラフトパルプを作り、種々な媒体で叩解して抄紙し、諸物性を調べると、枝成分の物性が紙の強伸度に充分反映しており、その強伸度特性はまた破裂ならびに耐折強さに関数として示されていた。

6) 種々なガラス温度や軟化温度をもつ一連のポリメタクリル酸エステルを枝成分とするグラフトパルプで抄造した紙と、単重合体による含浸加工紙についての温度と抗張力との関係は、後者はポリマーの性質と紙片の含水率の両方が影響してポリマーのガラス温度付近で明瞭な極大点を示す曲線となるが、前者は疎水性ポリマーを枝成分とする嵩高な弱い紙であるため後者ほどのはっきりした極大点は示さないが測定環境(温度)にかなり影響されている。

7) 各種グラフト加工紙を枝成分ならびにセルロース分に対して種々の親和性をもつ媒体中に浸漬して強度を測定した結果、繊維間の結合に 3 様式が存在することが推定され、このうちセルロース同士の結合が紙力に支配的であると思われた。

文 献

- 1) 李・藤井, 紙パ技協誌, 18, 485 (1964)
- 2) 李・藤井, 紙パ技協誌, 18, 413 (1964)
- 3) 李・藤井, 紙パ技協誌, 19, 18 (1965)
- 4) 李・藤井, 紙パ技協誌, 19, 139 (1965)
- 5) 李・藤井, 紙パ技協誌, 19, 431 (1965)
- 6) 李・藤井, 紙パ技協誌, 20, 383 (1966)
- 7) W. Gibson, L. Spencer, R. McCall, J. Chem. Soc., 117, 479 (1920)
- 8) R. Marton, R. A. Supka, S. P. Bernard, Tappi, 46, 534 (1963)
- 9) 戸田, 木島, 紙パ技協誌, 15, 718 (1961)
- 10) W. L. Ingmanson, E. F. Thode, Tappi, 42, 83 (1959)

(原稿受付 昭 41. 6. 10)

(p. 46 よりつづく)

なおグラフト加工紙についても測定したが、紙力が弱い最低張力ですら比較できないほどの回数であった。樹紙片を加熱して測定開始寸前の温度条件まで行って行き、ただちに室温に戻して調湿後強度を試験すると、130°C 加熱では未処理、PMMA 含浸加工紙は

変化がないのに、PEMA, PBMA 含浸加工およびグラフト加工紙はわずかに増大する。含浸加工紙のうち増大するのは加熱によって樹脂が紙中で流動して平衡配置をとるようになり、一方グラフト加工の場合いづれも増大するのは、加熱温度が枝成分のガラス温度を越えているため融着強化されるためと考えられる。